

УДК 537.226.4

ЗЕРЕННОЕ СТРОЕНИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА В КЕРАМИКЕ $0,70\text{BiFeO}_3\text{--}0,30\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$

© 2015 г. А.В. Павленко¹, В.А. Стащенко², Л.А. Резниченко²,
С.И. Шевцова²

Поступила 13.07.2015

Проведены комплексные исследования зеренной структуры, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик, структуры магнитной подсистемы и валентного состояния ионов железа в керамике $0,70\text{BiFeO}_3\text{--}0,30\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (BPFNO-70), представляющей собой при комнатной температуре смесь двух ромбоэдрических фаз с близкими параметрами ячейки. Электронно-зондовый микроанализ поверхности и скола объекта не выявил включений примесных фаз. Показано, что кристаллиты материала имеют форму неправильных многогранников размером 5–12 мкм с преимущественно плоскими гранями, а их химический состав соответствует стехиометрическому, изначально заложенному при синтезе. Установлено, что при комнатной температуре ионы Fe в объекте находятся в валентном состоянии Fe^{3+} , при этом полученный мёссбауэровский спектр, удовлетворительно обрабатываемый двумя секстетами и одним дублетом, свидетельствует скорее всего о наличии в структуре исследуемого объекта трех неэквивалентных позиций атомов Fe. Отмечено, что на температурных зависимостях действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости наблюдаются аномалии в окрестностях магнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов, при этом характер их изменения в окрестности последнего позволяет отнести BPFNO-70 к сегнетоэлектрикам с размытым фазовым переходом. Осуществлена поляризация керамики BPFNO-70, в результате которой зафиксированы следующие стабильные во времени электрофизические параметры: $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 320$, $|d_{31}| = 10$ пКл/Н, $d_{33} = 20$ пКл/Н, $K_p = 0,10$, $Q_m = 380$, $|g_{31}| = 3,52$ мВ · м/Н.

Ключевые слова: феррит висмута, феррониобат свинца, диэлектрическая проницаемость, эффект Мёссбауэра.

ВВЕДЕНИЕ

Востребованность современной техники в многофункциональных средах способствовала активизации исследований характеристик структур, сочетающих сегнетоэлектрические (СЭ) и магнитные свойства в широком диапазоне температур [1; 2]. К числу наиболее перспективных относится, в частности, система твердых растворов (ТР) $(1 - x)\text{BiFeO}_3(\text{BFO})\text{--}x\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3(\text{PFN})$, в которой крайние компоненты – высокотемпературные мультиферроики. Но несмотря на очевидную материаловедческую привлекательность данная

система изучена достаточно фрагментарно (рассматривались либо отдельные составы, либо узкие композиционные диапазоны, либо исследования проводились с большим концентрационным шагом), что связано скорее всего с технологическими сложностями изготовления высокоплотных образцов. К тому же первые исследования их структуры, диэлектрических и магнитных характеристик были проведены еще в шестидесятые–семидесятые годы [3; 4]. В этих работах показано, что составам с $0 \leq x \leq 0,25$ свойственна ромбоэдрическая структура, с $0,40 \leq x \leq 1,00$ – псевдокубическая (Пск), а в диапазоне $0,25 < x < 0,40$ указанные выше фазы сосуществуют, при этом температура магнитного фазового перехода (ФП) монотонно уменьшается с увеличением содержания PFN с ~640 до ~140 К. В более поздней работе [5] авторами было отмечено наличие спонтанной намагниченности в ТР с $x = 0,20$; 0,30 и 0,50, связанной, по мнению авторов, с присутствием микрообластей ферромагнитных

¹ Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41; e-mail: olik_260686@mail.ru

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194.

включений с отличающейся от глобальной локальной симметрией.

Нами же в [6] построена фазовая диаграмма данной системы при комнатной температуре, значительно отличающаяся от [3–5] и характеризующаяся более сложным фазовым наполнением (наличием четырех однофазных областей, двух областей сосуществования фазовых состояний (ОСФС) и трех морфотропных областей (МО)), что связано, по-видимому, со сложным элементарным составом ТР (из-за гетеровалентных замещений ионов в обеих катионных подрешетках, переменной валентности Fe и Nb, существования в одинаковых позициях разнородных ионов) и их критической зависимостью от термодинамической предыстории (условий приготовления).

В связи с тем, что именно в ТР из ОСФС или МО ожидается проявление экстремальных функциональных характеристик, а к настоящему времени их зеренная структура, диэлектрические, пьезоэлектрические характеристики, структура магнитной подсистемы и валентность ионов железа практически не изучены, представляются актуальными исследования, посвященные восполнению этих пробелов.

ОБЪЕКТЫ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Объектом исследования явились керамики ТР состава $0,70\text{BiFeO}_3\text{--}0,30\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (BPFNO-70), локализуемого в ОСФС. Синтез образцов осуществляли методом твердофазных реакций с использованием оксидов Bi_2O_3 , PbO , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , спекание – по обычной керамической технологии. В [6] показано, что при комнатной температуре керамика BPFNO-70 беспримесна и представляет собой смесь двух ромбоэдрических (Рэ) фаз с близкими параметрами ячейки.

Исследование микроструктуры и элементного состава объектов выполняли на модернизированном растровом электронном микроскопе “Камебакс-микро” с WDS аналитической системой.

Мёссбауэровские спектры изучали с помощью созданного в НИИ физики Южного федерального университета спектрометра MC1104Ем с источником гамма-излучения ^{57}Co в матрице Cr. Модельную расшифровку спектров осуществляли с использованием программы UnivemMS. Изомерные химические сдвиги спектров оценивали относительно металлического $\alpha\text{-Fe}$.

Температурные зависимости относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\varepsilon''/\varepsilon_0$ ($\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ – действительная и мнимая части $\varepsilon^*/\varepsilon_0$ соответственно; ε_0 – электрическая

постоянная) в интервале температур от 30 до 700°C и диапазоне частот f от 10^4 до 10^6 Гц получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A и терморегулятора “Варта” ТП703.

Поляризацию образцов осуществляли следующим образом. Их загружали в камеру с полиэтилен-силоксановой жидкостью ПЭС-5 при $T = 30^\circ\text{C}$, затем в течение 0,5 ч плавно поднимали температуру до 160°C и увеличивали постоянное электрическое поле от 0 до 6 кВ/мм. В этих условиях образцы выдерживали ~0,5 ч и затем охлаждали под полем до комнатной температуры.

Измерения электрофизических параметров ($\varepsilon/\varepsilon_0$, $\varepsilon_{33}^r/\varepsilon_0$ – относительная диэлектрическая проницаемость неполяризованных и поляризованных образцов соответственно, $\tan \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь, $|d_{31}|$ и d_{33} – пьезомодули, K_p – коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний, Q_m – механическая добротность, g_{ij} – пьезочувствительность) исследуемых керамик проводили в соответствии с ОСТ 11 0444-87 с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500 В и измерителя YE2730A d33 METER.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены микроснимки во вторичных электронах зеренной структуры исследуемой керамики. Видно, что при механическом разрушении скол прошел преимущественно по границам зерен, что позволило оценить форму и размеры кристаллитов – неправильные многогранники размером 5–12 мкм с преимущественно плоскими гранями. Электронно-зондовый микроанализ поверхности и скола не выявил наличия включений примесных фаз. При аналитических исследованиях химического состава объекта (образцами для сравнения служили монокристаллы BFO и PFN, а содержание кислорода в объекте определялось дополнением до 100%) установлено, что состав крупных зерен $\text{Bi}_{0,7\pm0,02}\text{Pb}_{0,3\pm0,01}(\text{Fe}_{0,84\pm0,02}\text{Nb}_{0,16\pm0,01})\text{O}_{3\pm0,02}$ соответствует изначально заложенному при синтезе стехиометрическому составу.

С целью исследования валентного состояния железа и структуры магнитной подсистемы материала были проведены исследования эффекта Мёссбауэра при комнатной температуре. Несмотря на большую статистику полученного спектра (~ 10^7 импульсов на базисе за 141 ч измерений), из-за большого содержания тяжелых металлов в образце (Bi и Pb) величина резонансного поглощения составила 0,6% (рис. 2), что не позволило с высокой точностью определить величины резонансного поглощения и,

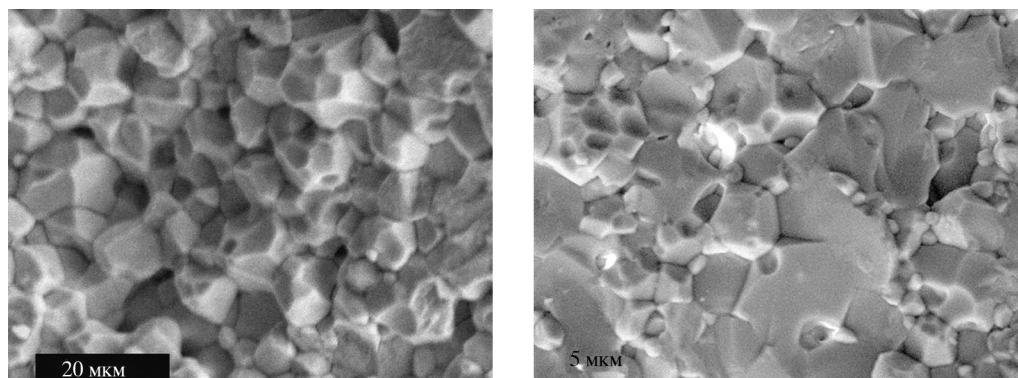


Рис. 1. Фрагменты микроструктуры керамик BPFNO-70 при комнатной температуре

Fig. 1. BPFNO-70 ceramics microstructure fragments at the room temperature

соответственно, надежно разрешить сверхтонкую структуру спектра. Однако имеющиеся данные свидетельствуют о том, что ионы Fe в керамике BPFNO-70 находятся в валентном состоянии Fe^{3+} . Полученный спектр удовлетворительно обрабатывается двумя секстетам и одним дублетом (остаточный член минимизации функционала $\chi^2 = 1,089$), при этом значения магнитных полей на атомах Fe составили 440 ± 2 и 474 ± 5 кЭ соответственно, что меньше, чем в BFO (490 кЭ) при 30°C и в PFN при -259°C , а ширина линий секстетов составила $0,61 \pm 2$ и $0,78 \pm 5$ мм/с соответственно.

Отметим, что только на основании исследования эффекта Мёссбауэра достаточно сложно сделать однозначные выводы о том, находятся ли атомы Fe в образце в двух неэквивалентных магнитных позициях с некоторыми вариациями окружения, обуславливающими уширение линий, или же имеет место распределение полей, присущее одной позиции со значительной вариацией окружения. Однако учет результатов рентгеноструктурных исследований свидетельствует в пользу первого предположения. Причины же наличия третьей компоненты спектра (дублета, входящего в состав с содержанием 7,34%), соответствующей парамагнитной фазе, возможно примесной, в настоящее время нам не совсем понятны. Так как при исследовании структуры и микроструктуры примесных фаз нами не обнаружено, разумно связать её появление с наличием в структуре парамагнитных кластеров.

На рисунке 3 приведены температурные зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ в интервалах $T = (30-700)^\circ\text{C}$ и $f = (10^4-10^6)$ Гц. С ростом температуры наблюдается монотонный рост $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в интервале $(30-400)^\circ\text{C}$ и формирование в окрестности магнитного фазового перехода (ФП) [4] (при $T \sim 310^\circ\text{C}$) аномалии, обусловленной магнитодieleктрическим взаимодей-

ствием. При $T \sim 470^\circ\text{C}$ на кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ формируются максимумы, сдвигающиеся в область высоких температур при повышении частоты. Учитывая литературные данные [3; 7], можно предположить, что аномалия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при этих температурах связана с сегнетопараэлектрическим фазовым переходом, характер которого свойствен СЭ с размытым фазовым переходом [8], в пользу чего свидетельствует и наличие на кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ значительного температурного гистерезиса (рис. 3в). Аналогичные закономерности прослеживаются и в случае $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$, однако достаточно резкий рост $\varepsilon''/\varepsilon_0$ при $T > 300^\circ\text{C}$, обусловленный увеличением электропроводности объектов, приводит к возникновению в области сегнетопараэлектрического фазового перехода лишь слабо выраженных максимумов.

Установленный характер зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ говорит о том, что по мере повышения

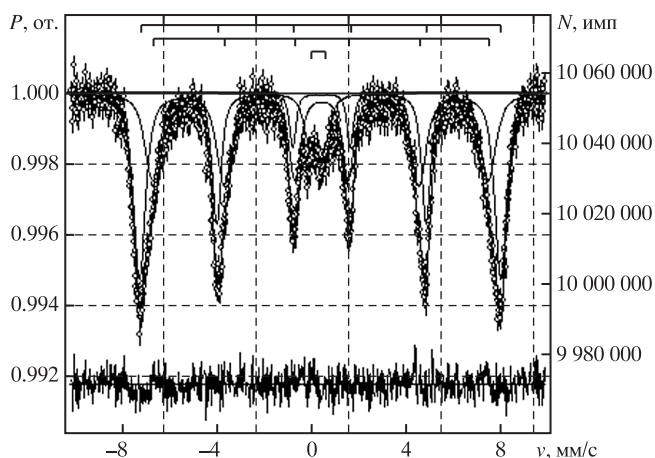


Рис. 2. Мёссбауэровский спектр керамики BPFNO-70 при комнатной температуре

Fig. 2. Mössbauer spectrum of the BPFNO-70 ceramics at the room temperature

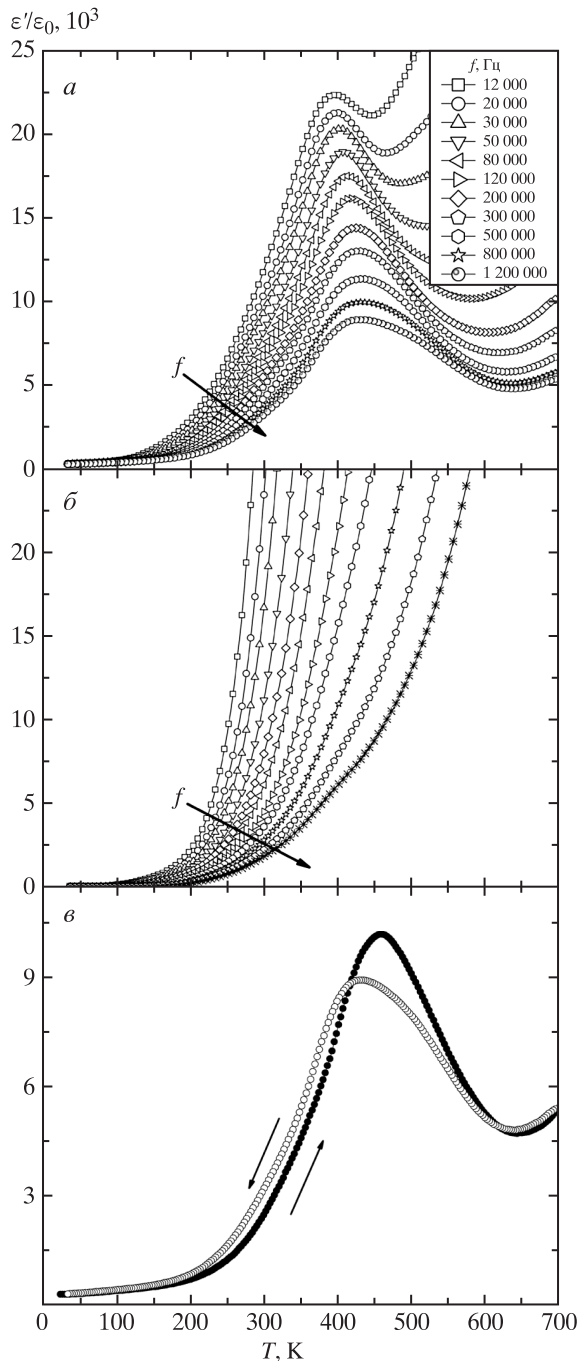


Рис. 3. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ (а) и $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ (б) керамики BPFNO-70 при $T = (25-700)^\circ\text{C}$ на частотах $f = 10^3-10^6$ Гц (направление роста f указано стрелками); зависимость $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ при $f = 10^6$ Гц, снятая в режиме нагрева и охлаждения (в)

Fig. 3. BPFNO-70 ceramics' $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ (a) and $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ (b) dependencies at $T = (25-700)^\circ\text{C}$ and $f = 10^3-10^6$ Hz (f growth direction is indicated by arrows); $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ dependency at $f = 10^6$ Hz, obtained during heating and cooling conditions (c)

температуры в объекте наблюдается сложная последовательность фазовых превращений различной природы, при этом появление размытия сегнетопараэлектрического фазового перехода может быть, с одной стороны, обусловлено пространственно-не-

однородными флуктуациями химического состава материала по объему, а с другой – связано со спецификой его реальной (дефектной) кристаллической структуры за счет формирования доменных, межфазных и свойственных ниобатным материалам межблочных границ [9].

Впервые осуществлена поляризация керамики состава BPFNO-70. В результате нами зафиксированы следующие электрофизические параметры при комнатной температуре: $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 320$, $|d_{31}| = 10$ пКл/Н, $d_{33} = 20$ пКл/Н, $K_p = 0,10$, $Q_m = 380$, $|g_{31}| = 3,52$ мВ · м/Н, – остававшиеся стабильными в течение полугода. Это позволяет ожидать проявления в объекте магнитоэлектрических и магнито-диэлектрических эффектов, практически не наблюдающихся в BFO и PFN, чему и будут посвящены наши дальнейшие исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты целесообразно использовать при создании многофункциональных материалов на основе ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$.

Работа выполнена в рамках СП 1689.2015.3 и при частичной финансовой поддержке ФЦП (соглашение № 14.575.21.0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. 2012. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики. *УФН*. 182(6): 593–620.
2. Стрюков Д.В., Бунина О.А., Головки Ю.И., Мухортов В.М. 2014. Структура многослойных гетероструктур на основе феррита висмута и титаната бария-стронция. *Вестник Южного научного центра*. 10(3): 24–28.
3. Крайник Н.Н., Хучуа Н.П., Бережной А.А., Тутов А.Г. 1965. О природе фазовых переходов в твердых растворах $\text{BiFeO}_3\text{--PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$. *ФТТ*. 7(1): 132–142.
4. Смоленский Г.А., Юдин В.М. 1965. Слабый ферромагнетизм некоторых перовскитов $\text{BiFeO}_3\text{--PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. *ФТТ*. 6(12): 3668–3675.
5. Троянчук И.О., Бушинский М.В., Чобот А.Н., Мантицкая О.С., Пушкарёв Н.В., Шимчак Р. 2008. Кристаллоструктурные и магнитные фазовые превращения в твердых растворах $\text{BiFeO}_3\text{--AFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ (A = Ca, Sr, Ba, Pb). *ЖЭТФ*. 134(2): 291–297.
6. Шилкина Л.А., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А. 2014. Фазовая диаграмма системы твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ при комнатной температуре. В кн.: *Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития) (LFPM-2014). Сборник трудов Третьего Международного междисциплинарного молодежного симпо-*

- зума. Том 1. Под ред. д.ф.-м.н., проф. Ю.М. Гуфана. Ростов н/Д., изд-во Южного федерального университета: 97–105.
7. Patel J.P., Singh A., Pandey D. 2010. Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic $0.8\text{BiFeO}_3-0.2\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics. *J. Applied Physics*. 107(10): 104115_1–104115_7.
 8. Толмачев Г.Н., Алиев И.М., Ковтун А.П., Павленко А.В. 2014. Исследование пленок Ва–Sr–Nb–О (BSN), приготовленных при помощи разряда с убегаящими электронами. *Вестник Южного научного центра*. 10(4): 29–33.
 9. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. 1990. *Новые направления в химии твердого тела*. М., Наука: 520 с.

GRAIN STRUCTURE, DIELECTRIC CHARACTERISTICS, AND THE MÖSSBAUER EFFECT IN $0.70\text{BiFeO}_3-0.30\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ CERAMICS

A.V. Pavlenko, V.A. Stashenko, L.A. Reznichenko, S.I. Shevtsova

Dielectric and piezoelectric characteristics, grain and magnetic subsystem structures, and iron ions valence state are investigated in $0.70\text{BiFeO}_3-0.30\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BPFNO-70) ceramics which is a composition of two rhombohedral phases with approximate cell parameters at the room temperature. Electronic microprobe analysis of the surface and stone chip of the object does not reveal the presence of inclusions of impurity phases. It is indicated that material crystallites have irregular polyhedrons form (the size of 5–12 micrometers) with mainly plane sides and crystallites' chemical composition corresponds to the stoichiometric composition originally laid down in the synthesis. It has been ascertained that Fe ions in the object at the room temperature are in Fe^{3+} valence state. The obtained Mössbauer spectrum satisfactorily processed by two sextets and one doublet indicates the presence of three nonequivalent positions of Fe atoms in the structure of investigated object. It is shown that temperature dependencies of the factual and imaginary parts of the complex permittivity have anomalies in the magnetic and ferroelectric phase transitions neighborhood, while the character of their changes makes it possible to attribute BPFNO-70 to ferroelectric with blur phase transition. BPFNO-70 ceramics polarization is realized making it possible to obtain stable in time electro-physical parameters: $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 320$, $|d_{31}| = 10\text{ pC/N}$, $d_{33} = 20\text{ pC/N}$, $K_p = 0,10$, $Q_m = 380$, $|g_{31}| = 3,52\text{ mV} \cdot \text{m/N}$.

Key words: bismuth ferrite, lead iron niobate, permittivity, Mössbauer effect.

REFERENCES

1. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. 2012. Magnetoelectric and multiferroic media. *Phys. Usp.* 55: 557–581. Doi: 10.3367/UFNr.0182.201206b.0593. (In English).
2. Stryukov D.V., Bunina O.A., Golovko Yu.I., Mukhortov V.M. 2014. [Crystal structure of the multilayered thin films based on bismuth ferrite and barium strontium titanate]. *Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Tsentra*. 10(3): 24–28. (In Russian).
3. Krainik N.N., Khuchua N.P., Berezhnoy A.A., Tutov A.G. 1965. [On the nature of phase transitions in solid solutions of $\text{BiFeO}_3\text{-PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$]. *Fizika tverdogo tela. (Physics of the Solid State)*. 7(1): 132–142. (In Russian).
4. Smolenskiy G.A., Yudin V.M. 1965. [Weak ferromagnetism of some perovskites of $\text{BiFeO}_3\text{-PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$]. *Fizika tverdogo tela. (Physics of the Solid State)*. 6(12): 3668–3675. (In Russian).
5. Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Chobot A.N., Mantyskaya O.S., Pushkarev N.V., Szymczak R. 2008. Crystal-structure and magnetic phase transformations in solid solutions of $\text{BiFeO}_3\text{-AFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (A=Ca, Sr, Ba, Pb). *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 107(2): 245–250. Doi 10.1134/S1063776108080086. (In English).
6. Shilkina L.A., Pavlenko A.V., Reznichenko L.A., Verbenko I.A. 2014. [The phase diagram of solid solutions $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-xPb(Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ at room temperature]. In: *Fizika bessvintsovykh p'ezoaktivnykh i rodstvennykh materialov. (Analiz sovremennogo sostoyaniya i perspektivy razvitiya) (LFPM-2014). Sbornik trudov Tret'ego Mezhdunarodnogo mezhdistsiplinarnogo molodezhnogo simpoziuma. [Physics of lead-free piezo-active and related materials. (Analysis of current state and prospects of development) (LFPM-2014). Proceedings of the Third International Interdisciplinary Youth Symposium]*. Vol. 1. (Y.M. Gufan (Ed.)). Rostov-on-Don, SFU Publ.: 97–105. (In Russian).
7. Patel J.P., Singh A., Pandey D. 2010. Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic $0.8\text{BiFeO}_3\text{-}0.2\text{Pb(Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics. *J. Applied Physics*. 107(10): 104115_1–104115_7. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3428410>. (In English).
8. Tolmachev G.N., Aliev I.M., Kovtun A.P., Pavlenko A.V. 2014. [The study of Ba-Sr-Nb-O films (BSN), prepared using a discharge with runaway electrons]. *Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Tsentra*. 10(4): 29–33. (In Russian).
9. Rao Ch.N.R., Gopalakrishnan Dzh. 1990. *Novye napravleniya v khimii tverdogo tela. [New directions in solids' chemistry]*. Moscow, Nauka Publ.: 520 p. (In Russian).